

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭60-82635

⑫ Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 22 C 9/04

識別記号 庁内整理番号  
6411-4K

⑬ 公開 昭和60年(1985)5月10日

審査請求 未請求 発明の数 4 (全7頁)

⑭ 発明の名称 耐食性に優れた銅合金

⑮ 特 願 昭58-189342

⑯ 出 願 昭58(1983)10月12日

⑰ 発 明 者 川 内 進 神奈川県高座郡寒川町倉見3番地 日本鉱業株式会社倉見工場内

⑱ 発 明 者 辻 正 博 神奈川県高座郡寒川町倉見3番地 日本鉱業株式会社倉見工場内

⑲ 発 明 者 三 宅 淳 司 神奈川県高座郡寒川町倉見3番地 日本鉱業株式会社倉見工場内

⑳ 出 願 人 日本鉱業株式会社 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 並川 啓志

明 細 書

1 発明の名称

耐食性に優れた銅合金

2 特許請求の範囲

- (1) 亜鉛10~40 wt%, 錫0.05~1.0 wt%, アルミニウム0.05~1.0 wt%を含み、さらにホウ素0.005~0.1 wt%, ニッケル0.005~1.0 wt%, ケイ素0.005~1.0 wt%, コバルト0.005~1.0 wt%, クロム0.005~1.0 wt%, マンガン0.005~1.0 wt%, テルル0.005~1.0 wt%, インジウム0.005~1.0 wt%, チタン0.005~1.0 wt%, ジルコニウム0.005~1.0 wt%, ハフニウム0.005~1.0 wt%, ベリリウム0.005~1.0 wt%, マグネシウム0.005~1.0 wt%, 銀0.005~1.0 wt%, カドミウム0.005~1.0 wt%, グルマニウム0.005~1.0 wt%の内何れか1種又は2種以上を合計0.005~2.0 wt%含み、残部銅及び不可避免的な不純物からなる耐食性に優れた銅合金。

- (2) 最終焼鈍で結晶粒度が0.015μ以下となるように調整した亜鉛10~40 wt%, 錫0.05~1.0 wt%, アルミニウム0.05~1.0 wt%を含み、さらにホウ素0.005~0.1 wt%, ニッケル0.005~1.0 wt%, ケイ素0.005~1.0 wt%, コバルト0.005~1.0 wt%, クロム0.005~1.0 wt%, マンガン0.005~1.0 wt%, テルル0.005~1.0 wt%, インジウム0.005~1.0 wt%, チタン0.005~1.0 wt%, ジルコニウム0.005~1.0 wt%, ハフニウム0.005~1.0 wt%, ベリリウム0.005~1.0 wt%, マグネシウム0.005~1.0 wt%, 銀0.005~1.0 wt%, カドミウム0.005~1.0 wt%, グルマニウム0.005~1.0 wt%の内何れか1種又は2種以上を合計0.005~2.0 wt%含み、残部銅及び不可避免的な不純物からなる耐食性に優れた銅合金。
- (3) 最終焼鈍で結晶粒度が0.015μ以下となるように調整したのち、さらに3~20%の加工度で冷間圧延をほどこした亜鉛10~40 wt%, 錫0.05~1.0 wt%, アルミニウム0.05~1.0 wt%を含み、さらにホウ素0.005~

BEST AVAILABLE COPY

0.1 wt%, ニッケル 0.005~1.0 wt%, ケイ素 0.005~1.0 wt%, コバルト 0.005~1.0 wt%, クロム 0.005~1.0 wt%, マンガン 0.005~1.0 wt%, テルル 0.005~1.0 wt%, インジウム 0.005~1.0 wt%, チタン 0.005~1.0 wt%, ジルコニウム 0.005~1.0 wt%, ハフニウム 0.005~1.0 wt%, ベリリウム 0.005~1.0 wt%, マグネシウム 0.005~1.0 wt%, 銀 0.005~1.0 wt%, カドミウム 0.005~1.0 wt%, ゲルマニウム 0.005~1.0 wt% の内何れか1種又は2種以上を合計 0.005~2.0 wt% 含み、残部銅及び不可避免的な不純物からなる耐食性に優れた銅合金。

- (4) 最終焼鈍後さらに3~20%の加工度で冷間圧延をほどこした亜鉛 10~40 wt%, 錫 0.05~1.0 wt%, アルミニウム 0.05~1.0 wt% を含み、さらにホウ素 0.005~0.1 wt%, ニッケル 0.005~1.0 wt%, ケイ素 0.005~1.0 wt%, コバルト 0.005~1.0 wt%, クロム 0.005~1.0 wt%, マンガン 0.005~1.0 wt%,

テルル 0.005~1.0 wt%, インジウム 0.005~1.0 wt%, ナタン 0.005~1.0 wt%, ジルコニウム 0.005~1.0 wt%, ハフニウム 0.005~1.0 wt%, ベリリウム 0.005~1.0 wt%, マグネシウム 0.005~1.0 wt%, 銀 0.005~1.0 wt%, カドミウム 0.005~1.0 wt%, ゲルマニウム 0.005~1.0 wt% の内何れか1種又は2種以上を合計 0.005~2.0 wt% 含み、残部銅及び不可避免的な不純物からなる耐食性に優れた銅合金。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は耐食性に優れた銅合金に関するものである。

黄銅は一般に機械的性質や成形性が良好であり、その他の銅合金に比べて価格も安いので、広範囲の用途で使用されている。自動車用ラジエーターとしても好んで使用されているが、黄銅は環境によつては脱亜鉛腐食現象が起き、これが大きな問題となつている。自動車用ラジエーターは本体の温度を調節するために、液体を冷却媒体として、エンジンとラジエーターとを

循環させて熱を放散させるもので、ラジエーターは冷却媒体と常時接触しており、この冷却媒体により、内面から腐食が生じる問題がある。また、自動車の走行中にラジエーターは排気ガス、塩分を含む海岸大気、さらには工場大気のSO<sub>2</sub>ガス等にさらされている場合には、外面からも腐食される。

従来ラジエーターに使用されている材料としては銅 65 wt%, 亜鉛 35 wt% からなる黄銅が用いられているが、腐食環境の悪化等により従来の黄銅を用いたラジエーターの寿命が短くなりつつある。

さらにまた、近年、特にラジエーターチューブ(管)には従来のカシメによるロックシームチューブにかわつて、コスト低減と生産効率の面から高周波抵抗溶接または高周波誘導溶接による銅合金溶接管が採用されるようになってきた。

しかしながら銅合金溶接管は、その溶接組織の特性からその溶接部は他の部分と比較して

耐食性が大幅に劣るという欠点をもっている。このことは銅合金溶接管の使用上の大きな制約となる。

さらには、銅合金溶接管の製造の際に溶接方法として高周波誘導溶接もしくは高周波抵抗溶接を用いた場合、その溶接方法の特徴から特に溶接割れを発生し易いという製造上の難点を持つている。

このような状況から熱交換器特にラジエーターのタンク(容器)、チューブ(管)、フィン等に耐食性の向上が要求されると同時に、溶接部位においては耐食性と同時に溶接割れ感受性の低い材料の開発が望まれてきた。

本発明はかかる点に鑑み、従来の黄銅を改良し、ラジエーター用材料として耐食性の優れた銅合金を提供するものである。

本発明は、亜鉛 10~40 wt%, 錫 0.05~1.0 wt%, アルミニウム 0.05~1.0 wt% を含み、さらにホウ素 0.005~0.1 wt%, ニッケル 0.005~1.0 wt%, ケイ素 0.005~1.0 wt%, コバ

ル 0.005~1.0 wt%, クロム 0.005~1.0 wt%, マンガン 0.005~1.0 wt%, テルル 0.005~1.0 wt%, インジウム 0.005~1.0 wt%, チタン 0.005~1.0 wt%, ジルコニウム 0.005~1.0 wt%, ハフニウム 0.005~1.0 wt%, ベリリウム 0.005~1.0 wt%, マグネシウム 0.005~1.0 wt%, 銀 0.005~1.0 wt%, カドミウム 0.005~1.0 wt%, ゲルマニウム 0.005~1.0 wt% の内何れか1種又は2種以上を合計 0.005~2.0 wt% 含み、残留銅及び不可避的な不純物からなる耐食性に優れた銅合金及び該合金を最終焼鈍で結晶粒度が 0.015  $\mu$  以下となるように調整した合金、及び該合金を最終焼鈍後 3~20% の加工度で冷間圧延をほどこした合金、及び該合金を最終焼鈍で結晶粒度が 0.015  $\mu$  以下となるように調整した後、さらに 3~20% の加工度で冷間圧延を施した合金であつて、耐食性の優れた銅合金に関する。

次に本発明合金を構成する合金成分及び内容の限定理由を説明する。銅と亜鉛は本発明合金の基本材料となるもので、加工性、機械的強度

にすぐれていると共に熱伝導性にもすぐれている。亜鉛含有量を 10~40 wt% とする理由は、亜鉛含有量が 10 wt% 未満では加工性が悪くなること、及び亜鉛含有量が 40 wt% を超えると銅-亜鉛合金における $\beta$ 相の析出がみられ、耐食性及び冷間加工性が悪くなるためである。錫の含有量を 0.05~1.0 wt% とする理由は、錫の含有量が 0.05 wt% 未満では耐食性の改善がみられず、また 1.0 wt% を超えるとその効果が飽和するためである。アルミニウムの含有量を 0.05~1.0 wt% とする理由は、アルミニウムの含有量が 0.05 wt% 未満では耐食性、特に溶接した場合溶接部の耐食性の改善が認められず、また 1.0 wt% を超えるとその効果が飽和するためである。また所定の含有量のホウ素、ニッケル、ケイ素、コバルト、クロム、マンガン、テルル、インジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ベリリウム、マグネシウム、銀、カドミウム、ゲルマニウムの内1種又は2種以上の含有量を 0.005~2.0 wt% とする理由は、これ

らの元素含有量が 0.005 wt% 未満では耐食性の改善が認められず、また 2.0 wt% を超えるとその効果が飽和し、しかも加工性が劣化するためである。

さらに結晶粒度を 0.015  $\mu$  以下に限定した理由について述べる。高周波誘導溶接もしくは高周波抵抗溶接によつて起こる溶接割れの原因について調査した結果、本発明者らは溶融した母材金属と被接している粒界が脆化して軽い衝撃を受けた場合に溶接割れが発生することを知見した。そこでこのような現象について調査を行った結果、結晶粒度の影響が大きく、結晶粒度を小さくすることにより、このような現象を大幅に抑制することができることを知見した。また本発明者らは耐食性に及ぼす結晶粒度の影響について調査した結果、耐食性特に耐硫酸腐食性は結晶粒度に依存し、結晶粒度を小さくすることにより耐食性を向上させることができることを知見した。

結晶粒度を 0.015  $\mu$  以下に限定した理由は、

結晶粒度が 0.015  $\mu$  を超えると溶接割れが発生し易くなり、また耐食性の劣化が認められるためである。

また本発明合金を最終焼鈍した後 3~20% の加工度で冷間圧延を施す理由は、冷間圧延を施すことにより本発明合金のはんだ付け性が向上するためであるが、加工度が 3% 未満でははんだ付け性の向上が認められず、また 20% を超えると機械的強度が高くなり、成形性特にラジエーターチューブ加工時の成形性が劣化するためである。

このような本発明合金は、良好な耐食性及び耐溶接割れ性を示すと共に、はんだ付け性も良好な合金であるため熱交換器用、特にラジエーター用銅合金として適した材料である。

#### 実施例

第1表に示す諸組成の合金を溶製し、熱間圧延及び適宜焼きなましを加えながら、冷間圧延により 1  $\mu$  厚さの板とし、最終的に種々の温度で焼きなましを加え第2表に示される結晶粒度

に調整した。強度は引張強さと伸びで評価し、結果を第3表に示した。耐食性試験に供する溶接部材は第2表に示される結晶粒度をもつ1mm厚さの諸組成の合金を突き合わせT10溶接することにより作製した。

耐食性試験は14の蒸留水に

炭酸ナトリウム	1.3g
硫酸ナトリウム	1.5g
塩化ナトリウム	1.6g

を各々溶かした液を液温88℃に保持し、毎分100mlの空気を吹き込み、この液の中に500時間浸漬した。その時発生した最大脱亜鉛腐食深さを溶接部及び母材部について測定し、これをもつて耐食性を評価した。その結果を第4表に示した。

溶融した母材金属と接触した場合に粒界が脆化して溶接割れが発生することに対する耐性についての試験は第2表に示される結晶粒度をもつ諸組成の合金を第1図に示されるようにパイプ状に加工し、これを同一組成の融点+50℃

に保持された溶融金属に5秒間浸漬し、その後取り出して保持炉中で付着している金属が溶融している状態で第2図のように衝撃を加えた。その時変形したパイプ断面を顕微鏡によつて観察し、粒界破壊の有無を確認し、これをもつて溶接割れに対する耐性を評価した。その結果を第5表に示した。

さらに第2表に示された結晶粒度をもつ1mm厚さの合金を第6表に示す加工度で冷間圧延を加えたのち、はんだ付け性試験に供した。はんだ付け性試験は直径80mm、深さ60mmの円筒形ルツボにSn20wt%-Pb80wt%からなるはんだを360℃に加熱して溶湯をつくり、その中に降下速度25mm/secでサンプル(表面を清浄にした幅10mm、長さ50mmの形状)を浸漬したとき、はんだ浴からサンプルが受ける浮力とはんだ浴に引き込まれる力とが平衡に達するまでの時間を測定し、これをもつてはんだ付け性を評価した。その結果を第7表に示した。

第3表、第4表、第5表、第7表からわかる

ように本発明合金は、脱亜鉛腐食に対して素材及び溶接した場合溶接部において優れた耐食性を示すと共に、強度も向上しており、さらには耐溶接割れ性及びはんだ付け性も良好な合金であることが判明した。

すなわち比較合金(試料番号1~6)では、最大脱亜鉛腐食深さが素材で201~395μ、溶接部で327~720μに達するのに対し、本発明合金(試料番号7~26)は最低値22μ~最高値95μ、溶接部で最低値39μ~最高値169μであり、耐脱亜鉛腐食性に優れていることが分る。そして本発明合金の中でも、結晶粒度が0.015mm以下の合金はより耐脱亜鉛腐食性に優れている。

また比較合金(試料番号1~6)では引張強さ34~38kg/mm<sup>2</sup>であるのに対し、本発明合金(試料番号7~26)は41~49kg/mm<sup>2</sup>と強度が向上していることが分る。

また本発明合金は上記のように耐脱亜鉛腐食性、強度に優れているが、さらに結晶粒度が

0.015mm以下であるもの(試料番号7, 12, 13, 19, 23, 24)は第2図に示される溶接割れ性の試験において単に延性変形するのみで割れの発生がなく溶接割れ性が改善される。逆に結晶粒度が0.015mmを超えるものについては粒界破壊を起こすので好ましくない。

さらに本発明合金のうち加工度3~20%の冷間圧延を施したもの(試料番号7~20)は同冷間圧延を施していないもの(試料番号21~26)のはんだ付け性の評価(はんだ浴からサンプルが受ける浮力とはんだ浴に引き込まれる力とが平衡に達するまでの時間による)において220~235秒と比較的長時間かかるのに比べてより短時間に平衡に達し、はんだ付け性に優れていることが分る。

以上本発明合金は熱交換器用特にラジエーター用として極めて優れた特性を有するものである。

第 1 表 (単位 wt%)

	炭素	珪素	アルミ ニウム	銅	マンガン	チタン	ニッケル	クロム	モリブデン	コバルト	バナジウム	ニオブ	タングステン	鉄	銅	アルミ ニウム	炭素
比較合金 1	54	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	18	—	0.01	—	—	0.001	—	—	—	0.001	—	—	—	—	—	0.001	0.001
3	25	0.01	—	0.001	—	—	—	—	—	—	—	0.001	—	—	—	—	—
4	31	—	0.02	—	—	—	0.002	0.001	—	—	—	—	0.001	—	—	—	—
5	39	0.01	0.01	—	0.001	—	0.001	—	—	0.002	0.001	—	—	—	—	—	—
6	50	0.02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.001	—	—	—
本発明合金 7	28	0.1	0.1	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	34	0.4	0.2	—	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	29	0.2	0.1	—	—	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	37	0.04	0.09	—	—	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	32	0.7	0.08	—	—	—	0.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	35	0.09	0.4	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	39	0.2	0.2	—	—	—	—	—	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—
14	25	0.3	0.1	—	—	—	—	—	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—
15	16	0.9	0.09	—	—	—	—	—	—	—	0.2	—	—	—	—	—	—
16	31	0.4	0.8	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—	—
17	33	0.5	0.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1	—	—	—	—
18	28	0.5	0.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.4	—	—	—
19	37	0.08	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—	—
20	35	0.5	0.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—
21	38	0.6	0.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1	—
22	36	0.5	0.09	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5
23	29	0.4	0.08	—	—	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	28	0.2	0.1	0.02	—	—	0.1	—	—	—	0.4	—	—	—	—	—	—
25	13	0.2	0.3	—	0.6	—	—	0.1	—	—	—	—	0.5	—	—	0.2	—
26	35	0.6	0.7	—	—	—	—	—	—	0.1	—	0.5	—	—	—	—	—

第 2 表

	結晶粒度 (mm)
比較合金 1	0.02
2	0.04
3	0.01
4	0.05
5	0.01
6	0.03
本発明合金 7	0.01
8	0.04
9	0.06
10	0.02
11	0.03
12	0.005
13	0.01
14	0.02
15	0.04
16	0.03
17	0.05
18	0.04
19	0.01
20	0.02
21	0.04
22	0.02
23	0.01
24	0.01
25	0.05
26	0.03

第 3 表

	引張強さ ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )	伸 び (%)
比較合金 1	35	44
2	37	42
3	38	40
4	34	43
5	37	41
6	36	43
本発明合金 7	46	41
8	44	42
9	41	45
10	42	44
11	42	43
12	47	40
13	44	41
14	43	44
15	42	45
16	41	45
17	44	44
18	47	42
19	47	41
20	47	42
21	44	47
22	43	44
23	44	42
24	45	44
25	47	41
26	49	39

第 4 表

		最大脱亜鉛腐食深さ (μm)	
		母材部	経路部
比較合金	1	584	720
"	2	201	527
"	3	515	543
"	4	395	610
"	5	500	521
"	6	327	593
本発明合金	7	59	112
"	8	85	161
"	9	95	169
"	10	56	144
"	11	51	113
"	12	69	149
"	13	53	115
"	14	49	120
"	15	29	44
"	16	48	97
"	17	35	90
"	18	41	101
"	19	61	93
"	20	55	99
"	21	37	75
"	22	49	113
"	23	33	69
"	24	39	91
"	25	22	39
"	26	51	104

第 5 表

		変形形態
比較合金	1	粒界破壊
"	2	"
"	3	延性変形
"	4	粒界破壊
"	5	延性変形
"	6	粒界破壊
本発明合金	7	延性変形
"	8	粒界破壊
"	9	"
"	10	"
"	11	"
"	12	延性変形
"	13	"
"	14	粒界破壊
"	15	"
"	16	"
"	17	"
"	18	"
"	19	延性変形
"	20	粒界破壊
"	21	"
"	22	"
"	23	延性変形
"	24	"
"	25	粒界破壊
"	26	"

第 6 表

		加工率 (%)
比較合金	1	3
"	2	0
"	3	7
"	4	10
"	5	18
"	6	12
本発明合金	7	15
"	8	15
"	9	8
"	10	10
"	11	8
"	12	17
"	13	12
"	14	5
"	15	14
"	16	11
"	17	10
"	18	13
"	19	10
"	20	5
"	21	0
"	22	0
"	23	0
"	24	0
"	25	0
"	26	0

第 7 表

		干渉に達するまでの時間 (sec)
比較合金	1	2.51
"	2	2.27
"	3	1.83
"	4	1.79
"	5	1.61
"	6	1.80
本発明合金	7	1.62
"	8	1.65
"	9	1.99
"	10	1.79
"	11	1.91
"	12	1.67
"	13	1.85
"	14	1.88
"	15	1.77
"	16	1.64
"	17	1.75
"	18	1.85
"	19	1.71
"	20	1.70
"	21	2.20
"	22	2.28
"	23	2.27
"	24	2.35
"	25	2.33
"	26	2.34

4. 図面の簡単な説明

第1図は耐落接割れ性の試験に用いる厚さ1mmの合金パイプの断面図、第2図は耐落接割れ性の試験装置の概略図である。

1: 厚さ1mmの合金パイプ(長さ10mm)

2: 自由落下体(重量200g)

3: 支持台

4: 加熱保持炉

a: パイプ内径(φ20mm)

b: パイプ外径(φ22mm)

c: 落下体2の落下距離(50mm)

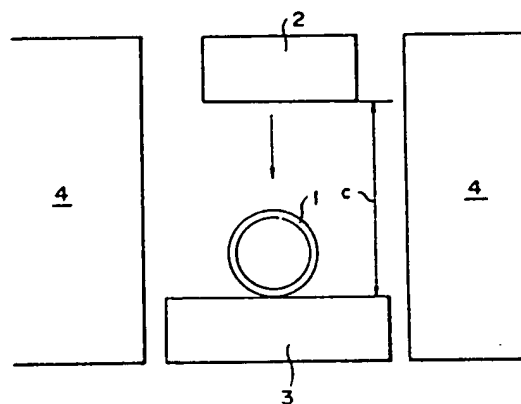
特許出願人 日本鉱業株式会社

代理人 弁理士(7569) 並川啓志

第1図



第2図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**